

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-64094

(P2001-64094A) (43)公開日 平成13年3月13日(2001.3.13)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

FΙ

テーマコート (参考)

C30B 29/04

33/04

C30B 29/04

N 4G077

33/04

審査請求 未請求 請求項の数7 〇L (全6頁)

(21)出願番号

特願平11-237132

(71)出願人 000005049

(22)出願日

平成11年8月24日(1999.8.24)

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 大石 隆一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 中村 好伸

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74)代理人 100064746

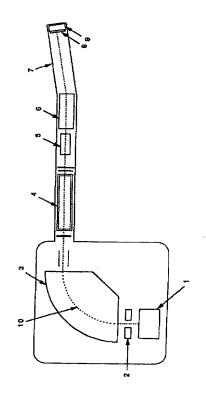
弁理士 深見 久郎

Fターム(参考) 4G077 AA03 BA03 FD06 FE11 FH05

(54) 【発明の名称】半導体ダイヤモンドの製造方法

(57)【要約】

【課題】 ダイヤモンドへの粒子線照射により、確実に 半導体ダイヤモンドを得ることが出来る半導体ダイヤモ ンドの製造方法を提供する。



2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイヤモンド基板または基板素材上に堆積されたダイヤモンド薄膜に粒子線を照射して半導体ダイヤモンドを製造する方法であって、

1

前記粒子線を照射する際、前記ダイヤモンド基板または 前記ダイヤモンド薄膜の温度を300℃以上2000℃ 以下に保ち、

前記ダイヤモンド基板または前記ダイヤモンド薄膜の前記粒子線が照射される面と前記ダイヤモンド基板または前記ダイヤモンド薄膜の(001)結晶面とがなす角度 10を-20°~+20°とし、かつ前記粒子線が照射される方向と前記ダイヤモンド基板または前記ダイヤモンド薄膜の<001>結晶方位とがなす角度を-20°~+20°とすることを特徴とする、半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項2】 前記粒子線を照射する際の前記ダイヤモンド基板または前記ダイヤモンド薄膜の温度が800℃以上であることを特徴とする、請求項1に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項3】 前記粒子線が、少なくともIII族元素 20 を含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の半 導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項4】 前記粒子線が、V族元素、Li、S、およびClの少なくとも一つを含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項5】 前記粒子線の照射レートが 1×10^{11} 個 $/ cm^2 \cdot sec$ 以上 1×10^{16} 個 $/ cm^2 \cdot sec$ 以下であることを特徴とする、請求項 $1 \sim 4$ のいずれか1項に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項6】 前記粒子線の照射エネルギーが100e V以上10MeV以下であることを特徴とする、請求項 1~5のいずれか1項に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項7】 pードーパント、およびnードーパントとなる粒子を前記ダイヤモンド基板または前記ダイヤモンド薄膜の深さ方向に近接した領域に導入することで、pn接合素子を作製することを特徴とする、請求項1~6のいずれか1項に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ダイヤモンドの製造方法に関し、特に、電子工業において耐環境性素子などの半導体材料として用いられる半導体ダイヤモンドを粒子線照射によるダイヤモンドの半導体化によって製造する方法に関する。

[0002]

【従来の技術】一般にSiやGeを半導体化する方法と の照射エネルギーにして、イオン注入が広く用いられている。イオン注入で 50 ることが好ましい。

は注入領域にダメージが残るため、熱処理を行う必要がある。SiやGeではダイヤモンド型の結晶構造が最も安定であり、熱処理を行えば元の結晶に回復させることが出来る。

【0003】一方、ダイヤモンドについても、イオン注入およびアニールにより、半導体化する方法が考えられる。しかし、炭素からなる結晶構造について、ダイヤモンドは常圧では準安定相であり、最安定相はグラファイトである。このため、SiやGeと同じプロセスで半導体化を行なうと、注入領域のグラファイト化が起こり、半導体ダイヤモンドを得ることが出来ない。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、粒子線 照射時に、ダイヤモンド基板または基板素材上に堆横さ れたダイヤモンド薄膜の温度を高温に保ち、照射によっ て生じた結晶欠陥を回復させる方法を検討してきた。

【0005】本発明の目的は、この方法に基づき、さらに確実に半導体ダイヤモンドを得ることが出来る半導体ダイヤモンドの製造方法を提供することである。

[0006]

30

40

【課題を解決するための手段】本発明は、粒子線照射によるダイヤモンドの半導体化プロセスにおいて、温度の他に、ダイヤモンド結晶面の配置、および粒子線の照射方位が、結晶性の回復に関係していることを見出した。そして、ダイヤモンド結晶配列の回復に適した温度、ダイヤモンド結晶面の配置、および粒子線の照射方向の組合わせを見出し、本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明では、ダイヤモンド基板または基板素材上に堆積されたダイヤモンド薄膜に粒子線を照射して半導体ダイヤモンドを製造する方法において、粒子線を照射する際、該ダイヤモンド基板または該ダイヤモンド薄膜の温度を300℃以上2000℃以下に保ち、該ダイヤモンド基板または該ダイヤモンド薄膜の粒子線が照射される面と該ダイヤモンド薄膜の(001)結晶面とがなす角度を-20°~+20°とし、かつ粒子線が照射される方向と該ダイヤモンド基板または該ダイヤモンド薄膜の<001〉結晶方位とがなす角度を-20°~+20°とする。この条件により、粒子線による照射損傷をさらに効率良く回復することができるよりになる。

【0008】また、粒子線を照射する際の該ダイヤモンド基板または該ダイヤモンド薄膜の温度は800℃以上であることが好ましい。照射する粒子は、III族元素、V族元素、Li、S、およびCIのいずれか、またはそれらの組合わせとすることができる。粒子線の照射レートは、 1×10^{11} 個 $/cm^2$ ・sec以上 1×10^{11} 6個 $/cm^2$ ・sec以下であることが好ましい。粒子線の照射エネルギーは100e V以上10 Me V以下であることが好ましい。

30

3

【0009】本発明の好ましい態様において、pードーパント、およびnードーパントとなる粒子をダイヤモンド基板またはダイヤモンド薄膜の深さ方向に近接した領域に導入することで、pn接合素子を作製することができる。

[0010]

【発明の実施の形態】本発明では、ダイヤモンドにドーパントとなる元素を含む粒子を加速し照射する。このプロセスにおいて、図4に示すように、ドーピングすべきダイヤモンド40の(001)結晶面に対して粒子線の10被照射面40aがなす角度 θ (オフ角)が、 -20° ~ $+20^\circ$ の範囲内にあるようなダイヤモンドを使用する。さらに、照射する粒子線42の方向は、ダイヤモンド1の<001>方位から $\pm20^\circ$ の範囲に設定する。そして、ダイヤモンドの温度は300 $\mathbb C$ 以上2000 $\mathbb C$ 以下に保つ。これらの条件により、粒子照射によって生じた欠陥は、後から照射された粒子によって再配列され、ダイヤモンドにアモルファス化やグラファイト化を起こさせることなく、ダイヤモンド結晶中にドーパントを取り込ませることが出来る。20

【0011】基板温度が300℃以上2000℃以下であれば上記再配列が誘起されダイヤモンド結晶の回復が効率良く起こる。基板温度が300℃以下であれば、再配列が起こるために必要な原子の熱運動が活発でなく、再配列は誘起されにくい。また逆に2000℃以上ではダイヤモンドがグラファイトに相転移してしまう。より好ましい基板温度は、800℃以上2000℃以下である。その理由は、この温度領域ではダイヤモンド結晶中に導入されたドーパント元素が電気的に活性になるサイトに最終的に落ち着く割合が大きいからである。

[0012] また、上述したように、本発明では、ダイヤモンド結晶の粒子線被照射面を、ダイヤモンド結晶の (001) 面から、 $\pm 20^\circ$ 以内にする。通常、被照射面がそのような範囲にあるダイヤモンドを使用するが、必要であれば、研磨等により、そのような範囲にある被照射面を調製してもよい。ダイヤモンドの (001) 結晶面の再配列は効率良く起こり、また再配列後のダイヤモンド結晶の構造は粒子線照射前と同じであることが見出された。これに対し、 (111) 面、 (110) 面等では再配列が起こりにくいか、起こる場合でも多結晶になってしまうおそれがある。被照射面の (001) 面からのオフ角が大きくなるにしたがい、 (001) 面以外の再配列の影響が出る。

【0013】また、本発明では、照射粒子の方位をダイヤモンドの<001>方位から±20°の範囲に定める。上述と同様に照射粒子の方位がダイヤモンドの<001>方位から離れるにしたがい、(001)面以外の再配列の影響が出る。照射粒子の方位を、<001>方位に近づけることによって、結晶面の再配列を効率良く起こすことができる。

のオフ角を±20°の範囲内とし、照射粒子の方位をく001>方位から±20°の範囲内とすることによって、結晶面の再配列の効率をさらに高め、より確実に半導体ダイヤモンドを得ることができる。粒子線照射後のダイヤモンド上に気相でダイヤモンドを追成長させる場合のことを考慮すると、被照射面はできる限り(00

【0014】このように、被照射面の(001)面から

1) 面に近いほうが良く、オフ角は5°以内がより好ましい。一方、照射粒子の方位は、<001>方位から3°以上10°以下であるのがより好ましい。この角度を3°以上にすることによって、注入元素によるチャネリングの発生が抑制され、ドーパントの深さ制御が容易となる。また、この角度を10°以下にすることで、再配列の効率をより高めることができる。

【0015】本発明では、ダイヤモンドをp型半導体化するため照射する粒子として、III族元素の単体、イオン、あるいはそれらの化合物、混合物を使用することができる。好ましいIII族元素には、B、A1、Ga、In、およびT1が含まれる。また、n型半導体化するために照射する粒子として、V族元素、Li、S、C1の単体、イオン、あるいはそれらの化合物、混合物を使用することができる。好ましいV族元素には、N、P、As、Sb、およびBiが含まれる。III族元素、およびV族元素は、ダイヤモンドの格子位置に置換し、それぞれ電気的に活性なアクセブター、ドナーとして作用する。Li、S、C1に関してはドナーになる理由は明らかではないが、Liは格子間サイトに入り電気的に活性になるようである。

【0016】またこのときの照射粒子のエネルギーは、 $100eV(10^{2}eV)$ 以上 $10MeV(10^{7}eV)$ 以下が望ましい。 $100eV(10^{3}eV)$ 以下ではエネルギーが低すきるため、ダイヤモンド中にドーパントを十分に導入することが困難になってくる。 $10MeV(10^{7}eV)$ 以上では照射によって生じた欠陥の密度が高くなり、欠陥の複合体が形成されるようになる。照射粒子のエネルギーが $1keV(10^{3}eV)$ 以下ではスパッタリングが支配的になってしまうという問題や、 $2MeV(2\times10^{6}MeV)$ 以上では装置が大掛かりになってしまうという問題を考慮すると、照射粒子のエネルギーは $1keV(10^{3}eV)$ 以上 $2MeV(2\times10^{6}MeV)$ 以下がより好ましい。

【0017】また粒子線照射時の照射レートは、1×10''個/cm'・sec以上1×10''個/cm'・sec以上1×10''個/cm'・sec以下であることが望ましい。1×10''個/cm'・sec以下では粒子線照射に時間がかかりすぎるため実用的でなくなってくる。逆に1×10''個/cm'・sec以上では欠陥が高密度になりすぎるために再配列が首尾よく進行しなくなってくる。この範囲内にあるとき結晶の再配列が効率良く行われるが、粒子線照射量を時間で制御する場合には、1×101/m/cm'

50 間で制御する場合には、1×10¹¹個/cm²・sec

以上1×10'3個/cm'・sec以下であることがよ り好ましい。上述の通り、1×10¹¹個/cm²・se c 以下では粒子線照射に時間がかかりすきるためで、1 ×10¹³個/cm²・sec以上では照射時間が10秒 程度以下になるため、ぱらつきが大きくなる。

【0018】また本発明では、粒子線照射時の加速エネ ルギーを制御することでドーパントの深さ分布を正確に 制御することができるので、結晶表面から浅い領域にp 層を、それに近接した深い領域にn層を形成するか、あ るいは結晶表面から浅い領域に n 層を、それに近接した 10 深い領域にp層を形成することで、pn接合素子を容易 に作製することも可能である。以下、実施例を挙げて本 発明をさらに説明する。

[0019]

【実施例】(実施例1)本発明の第1の実施例を図1お よび図2を用いて説明する。図1のイオン注入装置20 の基板加熱ホルダー9に装着する試料8として、被照射 面が(001)面から4°オフしたアンドープダイヤモ ンド単結晶基板を用い、基板温度を1100℃に保持し た。この試料8に60keVに加速された、p-ドーパ 20 ントであるBのイオンを、試料の被照射面に対する法線 方向から、照射レート3×10¹ 個/cm²・sec で、3×10¹⁴個/cm²照射した。照射に用いたBイ オンは、フリーマン型イオン源1にBF3ガスを原料と してプラズマを立てることにより発生させた。イオン源 1で発生したBイオンは引出電極2で30keVのエネ ルギーで引きだし、分析電磁石3によりBの同位体のう ちの''Bのみを透過させた。その後Bイオンを加速管4 で60keVまで加速し、Qレンズ5でビーム形状を整 え、スキャナ部6でXY方向にビームをスキャンしながら 試料8中に導入した。

【0020】照射後のダイヤモンド結晶の照射損傷が回 復しているか確認するため、ラザフォード後方散乱法

(RBS) によるチャンネリング分析を行った。本分析 では試料のチャンネリングの方位から1.6 Me Vに加 速された He を入射し、入射ピームと170°の角を なす方向に散乱される'He'の個数と、それぞれのイオ ンのエネルギーを固体検出器で検出した。試料が完全な 緒晶であればチャンネリングの方位から入射された' H e † は散乱する原子がないために、後方に散乱される H e^+ の量はランダムな方位から入射した場合の $1\sim5\%$ 程度に減少する。逆に結晶にダメージがあり格子間に原 子が存在すると、チャンネリング方位から He を入射 した場合でも格子間原子による散乱の効果で後方散乱さ れる'He'が増加する。この減少を利用して試料表面か ら数ミクロン程度の深さの結晶性を見積もることが出来

【0021】本実施例で作製した試料の炭素の<001 >チャンネリングスペクトルを図2に示す。参考のた め、基板を加熱せず、それ以外は同条件でB注入を行っ 50 ルギー―は0. 32 e V、室温でのホール移動度700

た試料についての分析結果も示す。図2の中で高エネル ギー側の立ち上がりが試料表面に対応し、エネルギーの 低い部分が試料表面から深い部分に対応する。この結果 から基板加熱を行わないときは表面から100nm程度 の深さまでアモルファス化しているのに対し、本実施例 の条件では原子変位濃度換算で3%程度まで回復してい ることがわかった。炭素の<111>チャンネリング分 析の結果からも同様の結論が得られ、結晶の照射損傷が 回復していることが確認できた。また赤外吸収スペクト ルで格子位置に入ったBの吸収が見られ、Bが格子位置 に入っていることも確認された。このダイヤモンドの電 気特性評価を行ったところ、活性化エネルキーは0.3 5 e V、室温でのホール移動度1500cm²/V・s と非常に良好なp型特性を示した。またIII族元素で あるAlを照射した場合も同様に良好なp型半導体ダイ ヤモンドを得ることができた。また、アンドープダイヤ モンド単結晶基板のかわりにBN、Pt等の基板上にへ テロエピタキシャル成長したダイヤモンド薄膜を用いた 場合も同様の結果を得た。またアンドープダイヤモンド 単結晶基板のかわりにn型ダイヤモンドを用いることで pn接合を作製することも可能である。

(実施例2) 本発明の第2の実施例を図1を用いて説明 する。実施例1同様、図1のイオン注入装置20の基板 加熱ホルダー9に装着する試料8として、被照射面が (001) 面から10° オフしたBドーブp型ダイヤモ ンド単結晶基板を用い、基板温度を1000℃に保持し た。この試料8に150keVに加速された、n-ドー パントであるSのイオンを試料法線方向から照射レート 1×10¹²個/cm²・secで、5×10¹⁴個/cm² 照射した。照射に用いたSイオンは、フリーマン型イオ ン源1にSF。ガスを原料としてプラズマを立てること により発生させた。イオン源1で発生したSイオンは引 出電極2で30keVのエネルギーで引きだし、分析電 磁石3によりSの同位体のうちの32Sのみを透過させ た。その後Sイオンを加速管4で150keVまで加速 し、Qレンズ5でビーム形状を整え、スキャナ部6でX Y方向にビームをスキャンしながら試料8中に導入し た。実施例1同様、炭素のRBSチャンネリング分析を 行った結栗、図2と同様のRBSチャンネリングスペク トルが得られ、<001>方位、<111>方位とも に、表面近傍の照射損傷は原子変位濃度換算で4%程度 に抑えられていることがわかった。また、電気特性評価 の緒果、良好な整流特性を示すことが分かり、n-ドー・ パントを注入した領域が良好なn型ダイヤモンドにな り、pn接合を形成出来ていることが確認できた。

【0022】n型半導体ダイヤモンド領域のみの特性を 調べるため、Bドープp型ダイヤモンド単結晶基板のか わりにアンドーブ単結晶ダイヤモンド基板を用いて同様 の実験を行い、電気特性を評価したところ、活性化エネ

cm¹/V・sと非常に良好なn型特性を示した。ま た、n-ドーパントとして注入する元素として、他のV 族元素、LiあるいはClの元素単体、イオン、あるい はそれらの化合物、混合物を照射することも可能であ る。注入に用いる基板は単結晶ダイヤモンド基板だけで なく、ホモエピタキシャル成長したダイヤモンド薄膜、 ヘテロエピタキシャル成長したダイヤモンド薄膜を用い た場合も、n-ドーパントを注入した領域に良好なn型 伝導層を形成することが出来た。

(実施例3) 本発明によりpn接合を形成する方法につ 10 いて図1、図3を用いて説明する。図1のイオン注入装 置20の基板加熱ホルダー9に装着する試料8として、 ダイヤモンド単結晶基板上にホモエピタキシャル成長さ せたアンドープダイヤモンド薄膜(その表面の(00 1) 面に対するオフ角は5°)を固定し、基板温度を7 00℃に保持した。試料8の拡大図を図3に示す。この アンドープダイヤモンド薄膜15に、100keVに加 速されたp-ドーパントであるAlのイオン16を、試 料表面に対する法線から10°オフの方向から、照射レ ート1×10''個/cm'・secで、2×10''個/ cm^2 照射した。その後、250keVに加速された、 n-ドーパントであるPのイオン17を試料法線から1 0° オフの方向から照射レート2×10''個/cm'・ secで、4×10¹1個/cm² 照射した。照射に用い たAIイオンは、フリーマン型イオン源にAI単体を原 料として蒸発させることにより発生させた。イオン源1 で発生したAIイオンは引出電極2で30keVのエネ ルギーで引きだし、分析電磁石3により、「A1を透過さ せた。その後A1イオンを加速管4で100keVまで 加速し、Qレンズ5でビーム形状を整え、スキャナ部6 30 でXY方向にビームをスキャンしながら試料8中に導入 した。また次に用いたPイオンはフリーマン型イオン源 に固体のPをオーブンで加熱することで発生させた。イ オン源1で発生したPイオンは引出電極2で30keV のエネルギーで引きだし、分析電磁石3により³1 Pを透 過させた。その後Pイオンを加速管4で250keVま で加速し、Qレンズ5でピーム形状を整え、スキャナ部 6でXY方向にビームをスキャンしながら試料中に導入 した。図3に試料中のp、nドーパントの導入位置を示 す。A 1 の原子 1 8 は試料の表面の浅い領域に導入さ れ、またP原子19はAI18よりも深い領域に導入さ れている。

【0023】ここでダイヤモンドの結晶性を確認するた め、実施例1および2と同様、炭素のRBSチャンネリ ング分析を行った結果、<001>チャンネリング、< 111>チャンネリングともに、表面近傍の照射損傷は 原子変位濃度換算で9%程度に抑えられていることがわ かった。また電気特性評価を行ったところ、整流性を示

し、pードーパントであるAlのイオンを注入した領域 がp型に、n-ドーパントであるPのイオンを注入した 領域がn型になっていることがわかった。

【0024】ここでp-ドーパントとしてA1のイオン のかわりに他のIII族元素であるBを用いた場合も同 様の結果を得た。またnードーパントとしてPのイオン のかわりに他のV族元素であるAs、あるいは、Li、 SあるいはС1を用いることも可能である。また、ここ ではドーピングすべきダイヤモンドとして、ダイヤモン ド単結晶基板上にホモエピタキシャル成長させたアンド ープダイヤモンド薄膜を用いたが、BN、Pt等の基板 上にヘテロエピタキシャル成長させたダイヤモンド薄膜 や、ダイヤモンド単結晶基板をかわりに用いることもで きる。また本実施例では、粒子線照射時の基板温度を7 00℃としたが、800℃以上にすることでさらに良好 な整流性を示すpn接合を得ることが可能である。

[0025]

【発明の効果】本発明によれば、粒子線照射により、制 御性良くダイヤモンド中に不純物を導入することが出 来、歩留まりよくダイヤモンドを半導体化することが出 来るようになるため、ダイヤモンドを用いた半導体デパ イスの製造が容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例に用いたイオン注入装置を示す概略図 である。

【図2】 実施例1でBをイオン注入したダイヤモンド の<001>RBSチャンネリングスペクトルを示す図 である。

【図3】 実施例3で作製した試料を示す概略図であ

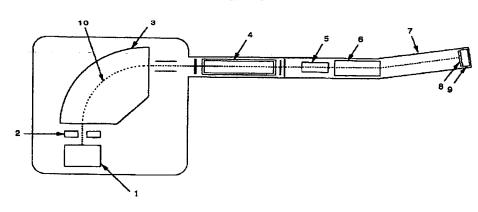
【図4】 本発明において、粒子線が照射される面の配 置および粒子線の照射方向を示す模式図である。

【符号の説明】

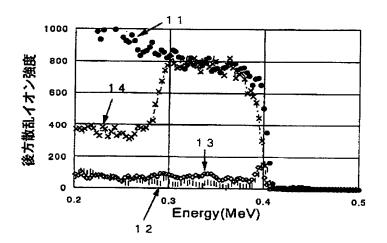
40

1 イオン源、2 引出電極、3 分析電磁石、4 加 速管、5 Qレンズ、6 スキャナ部、7 注入室、8 試料、9 基板加熱ホルダー、10 イオン経路、1 ランダム方位から'He'を入射した時のRBSスペ クトル、12Bイオン注入前のダイヤモンド基板のチャ ンネリングスペクトル、13 実施例1の条件でBイオ ン注入を行ったダイヤモンド基板のチャンネリングスペ クトル、14 基板を加熱せずにBイオン注入を行った ダイヤモンド基板のチャンネリングスベクトル、15 (001) 面から5°オフしたダイヤモンド単結晶基板 上にホモエピタキシャル成長させたアンドープダイヤモ ンド薄膜、16 p-ドーパントであるAlイオン、1 n-ドーパントであるPイオン、18 AI原子、 19 P原子、20 イオン注入装置、40 ダイヤモ ンド、42 粒子線。

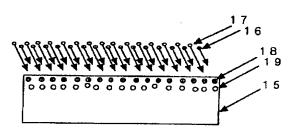




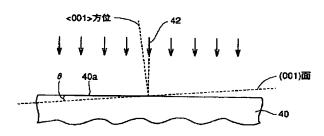
【図2】



【図3】



【図4】





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001064094 A

(43) Date of publication of application: 13.03.01

(51) Int. CI

C30B 29/04 C30B 33/04

(21) Application number: 11237132

(22) Date of filing: 24.08.99

(71) Applicant:

SHARP CORP

(72) Inventor:

OISHI RYUICHI

NAKAMURA YOSHINOBU

(54) PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DIAMOND

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing semiconductor diamond, by which the semiconductor diamond can be reliably obtained by irradiating diamond with a particle beam.

SOLUTION: In the method for producing the semiconductor diamond by irradiating a diamond substrate 8 with a particle beam, when the diamond substrate 8 is irradiated with the particle beam, the temp. of the diamond substrate 8 is kept at a temp. of 3300 and 22,000°C, the angle between the surface to be irradiated of the diamond substrate 8 and the (001) crystal plane of the diamond substrate 8 is set to be in a range of -20 to +20° and the angle between the direction of particle beam irradiation the <001> crystal azimuth of the diamond substrate 8 is adjusted to be in a range of -20 to +20°.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

